

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-240753

(43)Date of publication of application : 07.09.1999

(51)Int.Cl.

C04B 35/46

H01B 3/12

H01G 4/12

(21)Application number : 10-047101

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 27.02.1998

(72)Inventor : FURUSE TATSUJI

HIRAHARA SEIICHIRO

NAKAZAWA HIDEJI

(54) DIELECTRIC PORCELAIN AND LAMINATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a dielectric porcelain capable of being sintered at a low temperature and capable of improving moisture resistance, and to provide a laminate.

SOLUTION: This dielectric porcelain comprises perovskite type main crystal granules comprising a compound oxide containing at least Mg and Ti as metal elements and granular boundaries existing among the perovskite type main crystal granules. The granular boundaries contain B, alkali metals and Al as elements. Therein, the compound oxide comprises 100 pts.wt. of a main component containing at least Mg and Ti as metal elements and expressed by the compositional formula (based on molar ratio): $(1-x)\text{MgTiO}_3 \cdot x\text{CaTiO}_3$ $\{x\}$ satisfies the inequality: $0 \leq (x) \leq 0.2$, and B in an amount of 3-20 pts.wt. (converted into B_2O_3), an alkali metal in an amount of 1-10 pts.wt. (converted into an alkali metal carbonate), Si in an amount of 0.01-5 pts.wt. (converted into SiO_2), an alkaline earth metal in an amount of 0.1-5 pts.wt. (converted into an alkaline earth metal oxide) and Al in an amount of 0.01-2 pts.wt. (converted into Al_2O_3).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

15.03.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

{Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

{Patent number]

[Date of registration]

{Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

{Claim(s)}

{Claim 1} Dielectric porcelain which is dielectric porcelain which consists of a grain boundary which exists between the main crystal grain child of a perovskite mold which consists of a multiple oxide which contains Mg and Ti at least, and the main crystal grain child of this perovskite mold, and is characterized by containing B, alkali metal, and aluminum as an element in said grain boundary.

{Claim 2} Dielectric porcelain according to claim 1 characterized by containing Si and alkaline earth metal as an element further in a grain boundary.

{Claim 3} A principal component with which said x is satisfied of $0 \leq x \leq 0.2$ when a multiple oxide contains Mg and Ti at least as a metallic element and expresses an empirical formula by these mole ratios as $\text{MgTiO}(1-x)_3$ and $x\text{CaTiO}_3$. It is B to this principal component 100 weight section B-2 O₃ By conversion, 3 - 20 weight section, They are 1 - 10 weight section and Si by alkali-metal carbonate conversion about alkali metal SiO₂ By conversion, 0.01 - 5 weight section, It is aluminum 2O₃ about aluminum to 0.1 - 5 weight section and a pan by alkaline-earth-metal oxide conversion in alkaline earth metal. Dielectric porcelain according to claim 1 or 2 characterized by carrying out 0.01-2 weight section content by conversion.

{Claim 4} It is Mn further to the principal component 100 weight section MnO₂ Dielectric porcelain according to claim 3 characterized by carrying out 0.1-3 weight section content by conversion.

{Claim 5} A layered product characterized by being the layered product which has a conductor which uses Ag and/or Cu as a principal component, and said dielectric layer becoming the interior and/or a front face of a dielectric base which come to carry out two or more laminatings of the dielectric layer from dielectric porcelain according to claim 1 to 4.

{Translation done.}

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

{0001}

[The technical field to which invention belongs] Especially this invention relates to the dielectric porcelain and layered product which can be used for the dielectric layer of the various resonators used in RF fields, such as microwave and a millimeter wave, the dielectric substrate for Media Interface Connector, a dielectric waveguide, and a laminating mold ceramic condenser etc. in RF fields, such as microwave and a millimeter wave, about dielectric porcelain about the dielectric porcelain and layered product which have high Q value.

{0002}

[Description of the Prior Art] Conventionally, dielectric porcelain is widely used for a dielectric resonator, the dielectric substrate for Media Interface Connector, waveguide, etc. in RF fields, such as microwave and a millimeter wave. And in recent years, the need of the dielectric ceramics is growing as a material of an electronic-circuitry substrate or electronic parts with the development and spread of mobile communications etc. including a cellular phone.

{0003} In an electronic-circuitry substrate or electronic parts, it faced carrying out simultaneous baking of the dielectric ceramics and the inner conductor, and since the burning temperature of the conventional dielectric ceramics was an elevated temperature of 1100 degrees C or more, as a conductor material, Pt, Pd, W, Mo, etc. which are high-melting comparatively were used. since a conductor material high-melting [these] has strong flow resistance -- the conventional electronic-circuitry substrate -- setting -- the Q value of a resonance circuit or an inductance -- small -- becoming -- a conductor -- there were problems, like the transmission loss of a line becomes large.

{0004} Then, the dielectric ceramics of low-temperature baking in which small Ag of flow resistance, Cu, etc. and simultaneous baking are possible is proposed that the starting trouble should be solved. for example, the dielectric porcelain constituent indicated by JP,8-208330,A for which these people applied previously -- MgO, CaO, and TiO₂ B-2 O₃ and Li₂ CO₃ from -- it becomes. 2000 or more and temperature coefficient tau of resonance frequency were the 900-1050-degree C things to which it can calcinate to an inner conductor and coincidence, such as Ag and Cu, at low temperature comparatively, specific-inductive-capacity epsilon of dielectric porcelain has the outstanding property within **40, and 18 or more and 7GHz [of test frequencies] Q value can realize a miniaturization and high-performance-izing of RF electronic parts.

{0005}

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, with the dielectric porcelain constituent indicated by JP,8-208330,A, they are B-2 O₃ and Li₂ CO₃ as a sintering acid component. Since it contained, there was a problem that moisture resistance was low.

{0006} Namely, B-2 O₃ and Li₂ CO₃ Since it is water solubility, they are B-2 O₃ in dielectric porcelain, and Li₂ CO₃. For example, it dissolves in the moisture in air and moisture tended to permeate into porcelain, and for this reason, when using it in a moist location, there was a possibility that the insulation resistance of dielectric porcelain might fall.

[0007] Moreover, with the above-mentioned dielectric porcelain, sintering temperature was still high, since the contraction initiation temperature in sintering was 845-960 degrees C and an elevated temperature further, matching of contraction behavior with conductor material was bad, and there were problems, such as that the substrate and electronic parts which were calcinated curve, and being distorted.

[0008] Namely, although there are some which added metals, such as a glass component, a ceramic component, and Pt, Pd, as a conductor to the thing which uses Ag and/or Cu as a principal component, for example, Ag and Cu, and Ag and Cu Since these conductors were about 650 degrees C as the contraction initiation temperature at the time of baking is high, its difference with the contraction initiation temperature of the above-mentioned dielectric porcelain constituent was large, and, thereby, they had the problem of a substrate etc. deforming.

[0009] While this invention was made in view of the above-mentioned technical problem and can improve moisture resistance Can reduce burning temperature further rather than before for the purpose of offering the dielectric porcelain and layered product which can carry out low-temperature baking, and contraction initiation temperature is made low. It can bring close to the contraction initiation temperature of a conductor, and even when simultaneous baking is carried out with the conductor which uses Ag and Cu as a principal component, it aims at offering the dielectric porcelain and layered product which can control curvature and distortion.

[0010]

[Means for Solving the Problem] Dielectric porcelain of this invention is dielectric porcelain which consists of a grain boundary which exists between the main crystal grain child of a perovskite mold which consists of a multiple oxide which contains Mg and Ti at least, and the main crystal grain child of this perovskite mold, and contains B, alkali metal, and aluminum as an element in said grain boundary. Here, in a grain boundary, it is desirable as an element to contain Si and alkaline earth metal further.

[0011] Moreover, a multiple oxide is $\text{MgTiO}(1-x)_3$ and $x\text{CaTiO}_3$ about an empirical formula contain Mg and Ti at least as a metallic element, and according to these mole ratios. A principal component with which said x is satisfied of $0 \leq x \leq 0.2$ when expressed, It is B to this principal component 100 weight section B-2 O3 By conversion, 3 - 20 weight section, They are 1 - 10 weight section and Si by alkali-metal carbonate conversion about alkali metal SiO_2 It is aluminum 2O_3 in 0.01 - 5 weight section and alkaline earth metal about aluminum to 0.1 - 5 weight section and a pan by alkaline-earth-metal oxide conversion at conversion. It is desirable to carry out 0.01-2 weight section content by conversion.

[0012] Moreover, it is Mn further to the principal component 100 weight section MnO_2 It is desirable to carry out 0.1-3 weight section content by conversion.

[0013] A layered product of this invention is a layered product which has a conductor which uses Ag and/or Cu as a principal component on the interior and/or a front face of a dielectric base which come to carry out two or more laminatings of the dielectric layer, and said dielectric layer consists of the above-mentioned dielectric porcelain.

[0014]

[Function] With the dielectric porcelain of this invention, as an element, since B, alkali metal, and aluminum are contained, while low-temperature baking of 1050 degrees C or less is attained without degrading so much the Q value of main crystal grain child original of the perovskite mold which consists of a multiple oxide containing Mg and Ti, moisture resistance can be improved by content of aluminum as an element to the grain boundary of the main crystal grain child of the perovskite mold which consists of a multiple oxide which contains Mg and Ti at least. By containing aluminum element in porcelain, the interaction between atoms with other elements becomes strong, and this is considered to be because for a leached moiety to be controlled.

[0015] Moreover, into a grain-boundary phase, while low-temperature baking of 950 degrees C or less is attained as an element by containing Si and alkaline-earth metal other than B, alkali metal, and aluminum further, even if it can make contraction initiation temperature into 850 degrees C or less and carries out simultaneous baking with inner conductors, such as Ag and Cu, it does not deform.

[0016] And a multiple oxide is $\text{MgTiO}(1-x)_3$ and $x\text{CaTiO}_3$ about the empirical formula by the mole

ratio. As opposed to the principal component with which x is satisfied of $0 \leq x \leq 0.2$ when expressed, and this principal component 100 weight section, By carrying out specified quantity content of B, alkali metal, Si, alkaline earth metal, and the aluminum, Qf value as which specific inductive capacity is expressed in the product of Q value and its test frequency 18-20 is more than 15000 [GHz], and it becomes possible about burning temperature to make contraction initiation temperature into 850 degrees C or less at 950 degrees C or less. Furthermore, even when the moisture resistance of dielectric porcelain improves and it is left the inside of humid by containing aluminum, while the insulation resistance of dielectric porcelain does not fall and being able to improve reliability over a long period of time, it is positively employable also as the activity use in highly humid.

[0017] Moreover, the degree of sintering of dielectric porcelain can be improved by carrying out specified quantity content of Mn further to the above-mentioned principal component 100 weight section.

[0018] Furthermore, even if it uses the conductor which uses Ag and/or Cu as a principal component as an inner conductor by forming a layered product using the above dielectric porcelain, while there is no deformation of a layered product and having high dielectric characteristics, low-temperature baking can be performed and the damp-proof good substrate for RFs and the damp-proof components for RFs can be obtained.

[0019]

[Embodiment of the Invention] The dielectric porcelain of this invention contains B, alkali metal, and aluminum as an element in the grain boundary of the main crystal grain child of the perovskite mold which consists of a multiple oxide which contains Mg and Ti at least. As a main crystal grain child of the perovskite mold which consists of a multiple oxide which contains Mg and Ti at least, it is MgTiO_3 . There is a particle. In a grain boundary, it is desirable as an element to contain Si and alkaline earth metal further.

[0020] And especially the dielectric porcelain of this invention is $\text{MgTiO}(1-x)_3$ and $x\text{CaTiO}_3$ about the empirical formula by the mole ratio. As opposed to the principal component with which x is satisfied of $0 \leq x \leq 0.2$ when expressed, and this principal component 100 weight section, B -- B-2 O₃ conversion -- 3 - 20 weight section and alkali metal -- alkali-metal carbonate conversion -- 1 - 10 weight section and Si -- SiO₂ conversion -- 0.01 - 5 weight section and alkaline earth metal -- alkaline-earth-metal oxide conversion -- 0.1 - 5 weight section -- further -- aluminum -- aluminum 2O₃ It is desirable to carry out 0.01-2 weight section content by conversion.

[0021] Here, they are $\text{MgTiO}(1-x)_3$ and $x\text{CaTiO}_3$ about the empirical formula according the principal component of the dielectric porcelain of this invention to a mole ratio. When expressed, when x exceeded 0.2 mols, it was presupposed that x satisfies $0 \leq x \leq 0.2$ because temperature coefficient τ_{f} of resonance frequency became large too much at a plus side. As for x , from a viewpoint of temperature coefficient τ_{f} of the resonance frequency of dielectric porcelain, $0.05 \leq x \leq 0.10$ is especially desirable. Moreover, MgTiO_3 CaTiO_3 It sets, and if the ranges of a Mg/Ti ratio or a calcium/Ti ratio are 0.9-1.1, it can be used as a principal component of the constituent of this invention.

[0022] And with the dielectric porcelain of this invention, they are 1 - 10 weight section and Si in B by alkali-metal carbonate conversion about 3 - 20 weight section and alkali metal at B-2 O₃ conversion to the principal component 100 weight section SiO₂ It is aluminum 2O₃ in 0.01 - 5 weight section and alkaline earth metal about aluminum to 0.1 - 5 weight section and a pan by alkaline-earth-metal oxide conversion at conversion. 0.01-2 weight section content is carried out by conversion.

[0023] Here, it is B B-2 O₃ It is because the rate of the glass phase in a sintered compact increases and Q value falls, in having carried out 3-20 weight section content by conversion not sintering at least 1100 degrees C when B content compounds are under 3 weight sections, but the conductor and simultaneous baking which use Ag or Cu as a principal component becoming impossible and exceeding 20 weight sections conversely. Therefore, the viewpoint of maintaining a degree of sintering and obtaining high Q value to B-2 O₃ It is desirable to carry out 7-17 weight section content by conversion. As a B content compound, there are metal boron, B-2 O₃, KOREMAITO, CaB 2O₄, borosilicate glass, HOUKEI acid alkali glass, HOUKEI acid alkaline earth glass, etc.

[0024] Moreover, it is because a crystal phase changes and Q value falls, in having carried out 1-10 weight section content of the alkali metal by alkali-metal carbonate conversion not sintering at least 1100 degrees C when a content is under 1 weight section, but the conductor and simultaneous baking which use Ag or Cu as a principal component becoming impossible and exceeding 10 weight sections conversely. The viewpoint of the Q value of dielectric porcelain to 3 - 8 weight section is desirable. As an alkali metal, Li, Na, and K can be illustrated and especially Li is desirable also in this. As an alkali-metal content compound, the carbonate of the above-mentioned alkali metal, an oxide, etc. can be illustrated.

[0025] Furthermore, it is Si SiO₂ When a content was under the 0.01 weight section, 0.01-5 weight section content was carried out by conversion because the contraction initiation temperature in the sintering process of dielectric porcelain was higher than 850 degrees C and the addition effect was not acquired. It is because specific-inductive-capacity epsilon_r or Q value will fall on the other hand if 5 weight sections are exceeded. The viewpoint of Q value to specific-inductive-capacity epsilon_r of dielectric porcelain or 0.5 - 3 weight section is desirable. as Si content compound -- SiO₂ and MgSiO₃ etc. -- it is the existing thing which carries out 0.1-5 weight section content of the alkaline earth metal by alkaline-earth-metal oxide conversion again. When these are under the 0.1 weight sections, the contraction initiation temperature in the sintering process of dielectric porcelain is higher than 850 degrees C, and the addition effect is not acquired. On the other hand, if 5 weight sections are exceeded, temperature coefficient tau_f of the resonance frequency of dielectric porcelain will become large too much at a plus side. From the degree of sintering of dielectric porcelain, and a viewpoint of temperature coefficient tau_f of resonance frequency, the a total of 0.5 to 3.5 weight section is especially desirable.

[0026] As an alkaline earth metal, there are Mg, calcium, Sr, and Ba and Ba is desirable also in this. As an alkaline-earth-metal content compound, the carbonate of the above-mentioned alkaline earth metal, an oxide, etc. can be illustrated.

[0027] Furthermore, it is aluminum 2O₃ about aluminum. 0.01-2 weight section content is carried out by conversion. This is aluminum 2O₃ about aluminum. It is because the weight percentage reduction of the sintering acid before and behind a steamy pressure test (PCT) becomes high and the addition effect is not acquired about the moisture resistance of dielectric porcelain at the case of under the 0.01 weight section by conversion. It is because the Q value of dielectric porcelain will fall on the other hand if 2 weight sections are exceeded. From a viewpoint of the Q value of dielectric porcelain, it is aluminum 2O₃ about aluminum. The 0.5 - 1.5 weight section is desirable at conversion.

[0028] Furthermore, it is Mn further to a point to the principal component 100 weight section which improves a degree of sintering with the dielectric porcelain of this invention MnO₂ It is desirable to carry out 0.1-3 weight section content by conversion. It is Mn MnO₂ When fewer than the 0.1 weight sections, the addition effect of carrying out 0.1-3 weight section content by conversion is small, and it is because dielectric characteristics get worse in [than 3 weight sections] more [still]. Mn is MnO₂. It is desirable to carry out 1.2-1.8 weight section content by conversion.

[0029] The dielectric porcelain of this invention is MgTiO₃ as raw material powder. Powder and CaTiO₃ Powder, B-2 O₃ Powder and Li₂ CO₃ Powder and SiO₂ Powder, alkaline-earth-metal oxide powder (it MgO(s)) CaO, SrO, BaO, and aluminum 2O₃ Powder and MnO₂ Powder is prepared. Weighing capacity is carried out so that it may become the presentation ratio which described these above, and it is ZrO₂. Grinding mixing is carried out with a ball. After carrying out temporary quenching of this mixed powder at 650-850 degrees C, it is ZrO₂ again. Grinding mixing is carried out until grinding particle size is set to 2.5 micrometers or less with a ball. This temporary-quenching powder is fabricated in a predetermined configuration by well-known methods, such as press forming and a doctor blade method, and it is obtained by calcinating below 950 degrees C for 0.5 to 2 hours in the inside of atmospheric air or an oxygen ambient atmosphere, or non-oxidizing atmospheres, such as nitrogen-gas-atmosphere mind.

[0030] Metal salts, such as a hydroxide which generates an oxide by baking, a carbonate, and a nitrate, may be used for raw material powder.

[0031] As for alkaline earth metal, adding as a glass frit is desirable from the point of the improvement

in a degree of sintering. For example, B-2 O₃ Powder and Li₂ CO₃ Powder and SiO₂ Using powder and alkaline-earth-metal oxide powder, a glass frit is produced and it adds. Under the present circumstances, B-2 O₃ Powder and Li₂ CO₃ Powder and SiO₂ It cannot be overemphasized that the amount added as powder is an amount which deducted the amount used by the above-mentioned glass frit.

{0032} With the dielectric porcelain of this invention, Zr etc. may mix in manufacture processes, such as a preferential grinding process of a raw material, or Fe, Hf, Sn, etc. may be contained as an unescapable impurity of a raw material.

{0033} With the dielectric porcelain of this invention, it is MgTiO₃. It considers as the main crystal grain child, and is CaTiO₃ to this. It may deposit. Moreover, 2 (Mg, Ti) O (BO₃) may deposit.

{0034} In addition, alkaline earth metal is MgTiO₃. CaTiO₃ It dissolves to A site, or it becomes glass, and a degree of sintering is made to improve. Moreover, Si and aluminum exist as glass. Alkali metal dissolves in the main crystal phase, or exists in a grain boundary as glass. As for B, alkali metal, aluminum and Si, and alkaline earth metal, most exists as glass. With the dielectric porcelain of this invention, the diameter of average crystal grain is 1-5 micrometers.

{0035}

[Example] As a raw material MgTiO₃ of 99% or more of purity Powder and CaTiO₃ Powder and B-2 O₃ Powder, alkali-metal (Li, Na, K) powder, and SiO₂ Powder, alkaline-earth-metal (MgO, CaO, SrO, BaO) powder, and aluminum 2O₃ Powder and MnO₂ Weighing capacity is carried out so that it may become the rate which shows powder in a table 1, and it is ZrO₂ through pure water. Wet blending was carried out with the ball mill using a ball for 20 hours.

{0036} Next, this mixture was dried (dehydration) and temporary quenching was carried out at 800 degrees C for 1 hour. This temporary-quenching object is ground so that grinding particle size may be set to 1.4 micrometers or less, and it is 1 ton/cm² as a sample for assessment to the shape of a with a diameter height [8mm height of 10mm] cylinder. Press forming was carried out by the pressure, it calcinated for 2 hours at the temperature which shows this in a table 2, and the sample of the shape of a cylinder with a diameter [of 8mm] and a height of 6mm was obtained. Under the present circumstances, contraction initiation temperature was measured by measurement of a heat shrink.

{0037} Assessment of dielectric characteristics measured the specific inductive-capacity and Q value in the frequency of 8GHz by the dielectric cylinder resonator method using said sample. The value expressed with the product of Q value and a test frequency f was indicated to a table 2. Furthermore, temperature coefficient tau[of the resonance frequency in a -40-+85-degree C temperature requirement] f[ppm/**] was measured.

{0038} (Moreover, the sintering acid component, i.e., B-2 O₃, excluding the principal component of each sample as damp-proof assessment Powder, alkali-metal (Li, Na, K) powder, and SiO₂ Powder, alkaline-earth-metal (MgO, CaO, SrO, BaO) powder, and aluminum 2O₃ What calcinated powdered mixed powder at 650 degrees C among atmospheric air for 10 minutes) When it attached and a steamy pressure test (PCT) was performed on condition that two atmospheric pressures and partial saturation at the temperature of 121 degrees C for 24 hours, the weight percentage reduction steamy pressure-test before and after a trial was measured, and it was shown in a table 2. Weight percentage reduction used 0.4 or less % of the weight as this invention article.

{0039} in addition, this invention person etc. -- X diffraction measurement and an X-ray microanalyser (EPMA) -- the sample of this invention -- the main crystal grain child -- MgTiO₃ it is -- it checked that B, alkali metal, aluminum and Si, and alkaline earth metal existed in a grain boundary as an element.

{0040}

[A table 1]

試料 No.	x	B ₂ O ₃ wt部	アルカリ金属 wt部	SiO ₂ wt部	アルカリ土類金属 wt部	Al ₂ O ₃ wt部	MnO ₂ wt部
* 1	0.08	14	Li 6	—	—	—	0.05
2	0.08	14	Li 7	—	—	1.00	1.50
3	0.08	13	Li 6	0.67	BaO-CaO 3.0	0.01	0.10
4	0.08	14	Li 6	0.75	BaO-CaO 2.7	0.20	1.50
5	—	14	Li 7	0.86	BaO-CaO 2.0	0.50	1.00
6	0.05	14	Li 7	0.86	BaO-CaO 2.0	1.00	1.00
7	0.10	14	Li 7	0.96	BaO-CaO 1.6	1.00	1.20
8	0.15	14	Li 7	0.96	BaO-CaO 1.2	1.50	1.20
9	0.20	14	Li 7	0.96	BaO-CaO 0.5	2.00	1.20
*10	0.08	—	—	1.00	BaO-CaO 2.2	1.00	—
11	0.08	3	Li 7	0.86	BaO-CaO 2.0	1.00	0.50
12	0.08	7	Li 7	0.96	BaO-CaO 1.6	1.00	1.50
13	0.08	10	Li 6	2.00	BaO-CaO 4.0	1.00	1.50
14	0.08	13	Li 7	0.81	BaO-CaO 2.0	1.00	1.50
15	0.08	17	Li 6	3.00	BaO-CaO 5.0	1.00	1.50
16	0.08	20	Li 6	4.00	BaO-CaO 5.0	1.00	1.50
17	0.08	14	Li 1	5.00	BaO-CaO 2.0	1.00	1.50
18	0.08	14	Li 3	5.00	BaO-CaO 2.0	1.00	1.50
19	0.08	14	Na 7	0.86	MgO 2.0	1.00	1.50
20	0.08	14	Li 10	5.00	BaO-CaO 2.0	1.00	1.50
21	0.08	14	Li 7	0.01	BaO-CaO 1.6	1.00	1.50
22	0.08	14	K 7	0.18	BaO-CaO 0.4	1.00	1.50
23	0.08	13	Li 6	0.45	SrO 1.6	1.00	1.50
24	0.08	14	Li 7	0.50	BaO-CaO 1.2	1.00	1.80
25	0.08	14	Li 6	0.94	BaO-CaO 2.3	1.00	2.50
26	0.08	14	Li 7	0.96	BaO-CaO 1.6	1.00	3.00
27	0.08	14	Li 8	1.00	BaO-CaO 1.3	1.00	3.00
28	0.08	14	Li 7	1.00	BaO-CaO 0.1	1.00	3.00
29	0.08	14	Li 7	4.28	BaO-CaO 1.0	1.00	3.00

* 印は本発明の範囲外の試料を示す。

No. 26, 27はMg/Ti とCa/Ti 比がそれぞれ1.1, 0.9 を示す。

アルカリ金属の欄はアルカリ金属炭酸塩換算

アルカリ土類金属の欄はアルカリ土類金属酸化物換算

[0041]

[A table 2]

試料 No.	焼成 温度 ℃	収縮 開始 ℃	比誘 電率 ϵ_r	Qf値	τ_f ppm/℃	重量 減少率 wt%
* 1	970	880	19.5	35000	+10	3.54
2	1020	890	19.5	27000	+9	≤ 0.40
3	900	830	18.8	21700	+7	1.50
4	900	830	18.9	22500	+15	0.77
5	900	780	19.5	25000	-5	≤ 0.40
6	900	800	19.4	27900	+10	≤ 0.40
7	900	810	19.3	22000	+15	≤ 0.40
8	900	830	19.2	16500	+25	≤ 0.40
9	930	840	19.4	15500	+40	≤ 0.40
*10	1200	1000	20.1	40000	0	≤ 0.40
11	950	840	19.3	16000	+20	≤ 0.40
12	940	820	19.5	17000	+21	≤ 0.40
13	900	810	19.4	15100	+15	≤ 0.40
14	900	810	19.6	21000	+28	≤ 0.40
15	900	810	18.9	17000	+25	≤ 0.40
16	900	820	18.6	15500	+27	≤ 0.40
17	920	830	18.1	16000	+5	≤ 0.40
18	900	830	18.3	17000	0	≤ 0.40
19	900	780	19.5	30000	+25	≤ 0.40
20	900	810	18.2	16000	+5	≤ 0.40
21	920	850	19.5	28000	+15	≤ 0.40
22	940	850	19.4	29000	+9	≤ 0.40
23	900	830	19.4	25600	+20	≤ 0.40
24	900	830	19.2	22200	+19	≤ 0.40
25	900	850	19.0	24000	+30	≤ 0.40
26	900	810	19.5	17800	+5	≤ 0.40
27	900	810	19.3	18100	+9	≤ 0.40
28	900	810	19.0	16000	+5	≤ 0.40
29	920	820	18.5	23100	+27	≤ 0.40

* 印は本発明の範囲外の試料を示す。

[0042] In excelling in moisture resistance from these table 1 and a table 2 in containing aluminum, and containing B and alkali metal, it turns out that low-temperature baking of 1050 degrees C or less is possible. When satisfying the empirical formula of this invention especially, for specific inductive capacity, 18-20, and Qf value are temperature coefficient τ_{auf} of resonance frequency more than 15000 [GHz]. While having less than **40 ppm [degree C] outstanding dielectric characteristics, it turns out that sintering contraction began below 850 degrees C, and it had the degree of sintering which could

calcinate below 950 degrees C and was excellent, and has high moisture resistance. In addition, in sample No.2 which do not contain Si and alkaline earth metal, although burning temperature is good in moisture resistance at 1020 degrees C, it turns out that contraction initiation temperature is a little high. [0043] On the other hand, moisture resistance improves as moisture resistance is bad at sample No.1 which does not contain aluminum and the content of aluminum increases, and it is especially aluminum 2O3. When the content in conversion is more than the 0.5 weight section (sample No.5), it turns out that moisture resistance becomes good most. Moreover, in sample No.10 which do not contain B and alkali metal, it turns out that burning temperature is as high as 1200 degrees C.

[0044] In addition, the weight ratio of BaO and CaO of BaO-CaO in the column of the alkaline earth metal of a table 1 is the mixture of 1:1.

[0045]

[Effect of the Invention] While being able to carry out low-temperature baking according to this invention as explained in full detail above, piezoelectric ceramics excellent in moisture resistance can be obtained. When B, alkali metal, aluminum and Si, and alkaline earth metal are contained especially, burning temperature -- 950 degrees C or less and contraction initiation temperature -- 850 degrees C or less -- it can carry out -- conductors, such as Ag and Cu, -- a metal -- simultaneously -- it can calcinate -- that time -- a conductor -- since it has a high dielectric constant and Q value, and good moisture resistance in a RF field while the curvature of the substrate generated from the mismatch of metal contraction behavior and distortion are controlled, small and high performance-ization of electronic parts or a substrate are realizable.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-240753

(43)公開日 平成11年(1999)9月7日

(51)Int.Cl.*	識別記号	F I	F
C 0 4 B 35/46		C 0 4 B 35/46	
H 0 1 B 3/12	3 3 3	H 0 1 B 3/12	3 3 3
H 0 1 G 4/12	3 4 9	H 0 1 G 4/12	3 4 9

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平10-47101
(22)出願日 平成10年(1998)2月27日

(71)出願人 000006633
京セラ株式会社
京都府京都市伏見区竹田島羽殿町6番地
(72)発明者 古瀬 辰治
鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内
(72)発明者 平原 誠一郎
鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内
(72)発明者 中澤 秀司
鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(54)【発明の名称】 誘電体磁器および積層体

(57)【要約】

【課題】低温焼成できるとともに、耐湿性を向上できる誘電体磁器および積層体を提供する。

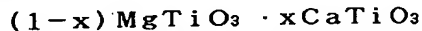
【解決手段】モル比による組成式を、 $(1-x)MgTiO_3 \cdot xCaTiO_3$ と表した時、 x が $0 \leq x \leq 0.2$ を満足する主成分と、該主成分100重量部に対し、Bを B_2O_3 換算で3~20重量部、アルカリ金属をアルカリ金属炭酸塩換算で1~10重量部、Siを SiO_2 換算で0.01~5重量部、アルカリ土類金属をアルカリ土類金属酸化物換算で0.1~5重量部、さらにAlを Al_2O_3 換算で0.01~2重量部含有するものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくともMgとTiを含有する複合酸化物からなるペロブスカイト型の主結晶粒子と、該ペロブスカイト型の主結晶粒子間に存在する粒界とからなる誘電体磁器であって、前記粒界に、元素としてB、アルカリ金属およびAlを含有することを特徴とする誘電体磁器。

【請求項2】粒界には、さらに元素としてSiおよびアルカリ土類金属を含有することを特徴とする請求項1記載の誘電体磁器。

【請求項3】複合酸化物が、金属元素として少なくともMgおよびTiを含有し、これらのモル比による組成式を、



と表した時、前記xが $0 \leq x \leq 0.2$ を満足する主成分と、該主成分100重量部に対して、Bを B_2O_3 換算で3~20重量部、アルカリ金属をアルカリ金属炭酸塩換算で1~10重量部、Siを SiO_2 換算で0.01~5重量部、アルカリ土類金属をアルカリ土類金属酸化物換算で0.1~5重量部、さらにAlを Al_2O_3 換算で0.01~2重量部含有することを特徴とする請求項1または2記載の誘電体磁器。

【請求項4】主成分100重量部に対して、さらにMnを MnO_2 換算で0.1~3重量部含有することを特徴とする請求項3記載の誘電体磁器。

【請求項5】誘電体層を複数積層してなる誘電基体の内部および/または表面に、Agおよび/またはCuを主成分とする導体を有する積層体であって、前記誘電体層が、請求項1乃至4のいずれかに記載の誘電体磁器からなることを特徴とする積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は誘電体磁器に関し、特に、マイクロ波、ミリ波等の高周波領域において、高いQ値を有する誘電体磁器および積層体に関するものであり、例えば、マイクロ波やミリ波などの高周波領域において使用される種々の共振器やMIC用誘電体基板、誘電体導波路、積層型セラミックコンデンサの誘電体層等に用いることができる誘電体磁器および積層体に関する。

【0002】

【従来技術】従来、誘電体磁器は、マイクロ波やミリ波等の高周波領域において誘電体共振器、MIC用誘電体基板や導波路等に広く利用されている。そして、近年においては、携帯電話をはじめとする移動体通信等の発達および普及に伴い、電子回路基板や電子部品の材料として、誘電体セラミックスの需要が増大しつつある。

【0003】電子回路基板や電子部品において、誘電体セラミックスと内部導体を同時焼成するに際しては、従来の誘電体セラミックスの焼成温度が1100℃以上と

いう高温であったため、導体材料としては、比較的高融点であるPt、Pd、W、Mo等が使用されていた。これら高融点の導体材料は導通抵抗が大きいので、従来の電子回路基板において、共振回路やインダクタンスのQ値が小さくなってしまい、導体線路の伝送損失が大きくなる等の問題があった。

【0004】そこで、係る問題点を解決すべく、導通抵抗の小さいAg、Cu等と同時焼成可能な低温焼成の誘電体セラミックスが提案されている。例えば、本出願人が先に出願した特開平8-208330号公報に開示された誘電体磁器組成物は、 MgO 、 CaO 、 TiO_2 と B_2O_3 、 Li_2CO_3 からなるものであり、900~1050℃の比較的低温でAg、Cu等の内部導体と同時に焼成でき、誘電体磁器の比誘電率 ϵ_r が18以上、測定周波数7GHzでのQ値が2000以上、かつ共振周波数の温度係数 τ_f が ± 40 以内の優れた特性を有し、高周波電子部品の小型化と高性能化を実現できるものであった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平8-208330号公報に開示された誘電体磁器組成物では、焼結助剤成分として B_2O_3 、 Li_2CO_3 を含有していたため耐湿性が低いという問題があった。

【0006】即ち、 B_2O_3 、 Li_2CO_3 は水溶性であるため、誘電体磁器中の B_2O_3 、 Li_2CO_3 が例えば空気中の水分に溶解し、水分が磁器中に浸入し易く、このため、湿気等が多い場所で使用する場合には誘電体磁器の絶縁抵抗が低下する虞があった。

【0007】また、上記誘電体磁器では焼結温度がまだ高く、さらに焼結における収縮開始温度が845~960℃と高温であるため、導体材料との収縮挙動のマッチングが悪く、焼成された基板や電子部品が反る、歪む等の問題があった。

【0008】即ち、導体としては、Agおよび/またはCuを主成分とするもの、例えば、Ag、Cu、あるいはAg、Cuに対してガラス成分やセラミック成分、Pt、Pd等の金属を添加したものがあるが、これらの導体は、焼成時における収縮開始温度が高くとも650℃程度であるため、上記誘電体磁器組成物の収縮開始温度との差が大きく、これにより、基板等が変形する等の問題があった。

【0009】本発明は上記課題に鑑みなされたもので、耐湿性を向上できるとともに、低温焼成できる誘電体磁器および積層体を提供することを目的とし、さらに焼成温度を従来よりもさらに低下させることができ、収縮開始温度を低くして、導体の収縮開始温度に近づけることができ、AgやCuを主成分とする導体と同時焼成した場合でも反りや歪みを抑制できる誘電体磁器および積層体を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の誘電体磁器は、少なくともMgとTiを含有する複合酸化物からなるペロブスカイト型の主結晶粒子と、該ペロブスカイト型の主結晶粒子間に存在する粒界とからなる誘電体磁器であって、前記粒界に、元素としてB、アルカリ金属およびAlを含有するものである。ここで、粒界には、元素として、さらにSiおよびアルカリ土類金属を含有することが望ましい。

【0011】また、複合酸化物は、金属元素として少なくともMgおよびTiを含有し、これらのモル比による組成式を、 $(1-x)\text{MgTiO}_3 \cdot x\text{CaTiO}_3$ と表した時、前記xが $0 \leq x \leq 0.2$ を満足する主成分と、該主成分100重量部に対して、Bを B_2O_3 換算で3~20重量部、アルカリ金属をアルカリ金属炭酸塩換算で1~10重量部、Siを SiO_2 換算で0.01~5重量部、アルカリ土類金属をアルカリ土類金属酸化物換算で0.1~5重量部、さらにAlを Al_2O_3 換算で0.01~2重量部含有することが望ましい。

【0012】また、主成分100重量部に対して、さらにMnを MnO_2 換算で0.1~3重量部含有することが望ましい。

【0013】本発明の積層体は、誘電体層を複数積層してなる誘電基体の内部および/または表面に、Agおよび/またはCuを主成分とする導体を有する積層体であって、前記誘電体層が上記誘電体磁器からなるものである。

【0014】

【作用】本発明の誘電体磁器では、少なくともMgとTiを含有する複合酸化物からなるペロブスカイト型の主結晶粒子の粒界に、元素として、B、アルカリ金属およびAlを含有するので、MgとTiを含有する複合酸化物からなるペロブスカイト型の主結晶粒子本来のQ値をそれほど劣化させることなく、1050℃以下の低温焼成が可能となるとともに、元素としてのAlの含有により耐湿性を向上できる。これは、磁器中にAl元素を含有することにより、その他の元素との原子間相互作用が強くなり、溶出成分を抑制するからであると考えられる。

【0015】また、粒界相中に、元素として、B、アルカリ金属およびAlの他に、さらにSiおよびアルカリ土類金属を含有することにより、950℃以下の低温焼成が可能になるとともに、収縮開始温度を850℃以下とすることができ、Ag、Cu等の内部導体と同時焼成しても変形することがない。

【0016】そして、複合酸化物が、モル比による組成式を $(1-x)\text{MgTiO}_3 \cdot x\text{CaTiO}_3$ と表した時、xが $0 \leq x \leq 0.2$ を満足する主成分と、該主成分100重量部に対して、B、アルカリ金属、Si、アルカリ土類金属およびAlを所定量含有することにより、比誘電率が18~20で、Q値とその測定周波数との積

で表されるQf値が15000〔GHz〕以上であり、かつ、焼成温度を950℃以下に、収縮開始温度を850℃以下とすることが可能となる。さらに、Alを含有することにより、誘電体磁器の耐湿性が向上し、湿潤中に放置した場合でも誘電体磁器の絶縁抵抗が低下することがなく、長期信頼性を向上できるとともに、高温中の使用用途にも積極的に採用することができる。

【0017】また、上記主成分100重量部に対して、さらにMnを所定量含有することにより誘電体磁器の焼結性を向上できる。

【0018】さらに、上記のような誘電体磁器を用いて積層体を形成することにより、内部導体としてAgおよび/またはCuを主成分とする導体を使用しても積層体の変形がなく、高い誘電特性を有するとともに、低温焼成ができ、耐湿性の良好な高周波用基板や高周波用部品を得ることができる。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明の誘電体磁器は、少なくともMgとTiを含有する複合酸化物からなるペロブスカイト型の主結晶粒子の粒界に、元素として、B、アルカリ金属およびAlを含有するものである。少なくともMgとTiを含有する複合酸化物からなるペロブスカイト型の主結晶粒子としては MgTiO_3 粒子がある。粒界には、元素として、さらにSiおよびアルカリ土類金属を含有することが望ましい。

【0020】そして、本発明の誘電体磁器は、特に、モル比による組成式を、 $(1-x)\text{MgTiO}_3 \cdot x\text{CaTiO}_3$ と表した時、xが $0 \leq x \leq 0.2$ を満足する主成分と、該主成分100重量部に対して、Bを B_2O_3 換算で3~20重量部、アルカリ金属をアルカリ金属炭酸塩換算で1~10重量部、Siを SiO_2 換算で0.01~5重量部、アルカリ土類金属をアルカリ土類金属酸化物換算で0.1~5重量部、さらにAlを Al_2O_3 換算で0.01~2重量部含有することが望ましい。

【0021】ここで、本発明の誘電体磁器の主成分を、モル比による組成式を $(1-x)\text{MgTiO}_3 \cdot x\text{CaTiO}_3$ と表した時、xが $0 \leq x \leq 0.2$ を満足としたのは、xが0.2モルを越える場合には、共振周波数の温度係数 τf がプラス側に大きくなりすぎてしまうからである。とりわけ誘電体磁器の共振周波数の温度係数 τf の観点からはxは $0.05 \leq x \leq 0.10$ が好ましい。また、 MgTiO_3 と CaTiO_3 において、Mg/Ti比またはCa/Ti比が0.9~1.1の範囲であれば、本発明の組成物の主成分として使用できる。

【0022】そして、本発明の誘電体磁器では主成分100重量部に対して、Bを B_2O_3 換算で3~20重量部、アルカリ金属をアルカリ金属炭酸塩換算で1~10重量部、Siを SiO_2 換算で0.01~5重量部、アルカリ土類金属をアルカリ土類金属酸化物換算で0.1~5重量部、さらにAlを Al_2O_3 換算で0.01~

2重量部含有するものである。

【0023】ここで、Bを B_2O_3 換算で3~20重量部含有したのは、B含有化合物が3重量部未満の場合には1100℃でも焼結せず、AgまたはCuを主成分とする導体と同時焼成ができなくなり、逆に20重量部を越える場合には焼結体中のガラス相の割合が増加して、Q値が低下するからである。よって、焼結性を維持し、高いQ値を得るという観点から B_2O_3 換算で7~17重量部含有することが望ましい。B含有化合物としては、金属硼素、 B_2O_3 、コレマイト、 CaB_2O_4 、ホウケイ酸ガラス、ホウケイ酸アルカリガラス、ホウケイ酸アルカリ土類ガラス等がある。

【0024】また、アルカリ金属をアルカリ金属炭酸塩換算で1~10重量部含有したのは、含有量が1重量部未満の場合には1100℃でも焼結せず、AgまたはCuを主成分とする導体と同時焼成ができなくなり、逆に10重量部を越える場合には結晶相が変化してQ値が低下するからである。誘電体磁器のQ値の観点から3~8重量部が望ましい。アルカリ金属としては、Li、Na、Kを例示することができ、この中でもLiが特に望ましい。アルカリ金属含有化合物としては、上記アルカリ金属の炭酸塩、酸化物等を例示することができる。

【0025】さらに、Siを SiO_2 換算で0.01~5重量部含有したのは、含有量が0.01重量部未満の場合には、誘電体磁器の焼結過程における収縮開始温度が850℃よりも高く、添加効果が得られないからである。一方、5重量部を越えると比誘電率 ϵ_r あるいはQ値が低下するからである。誘電体磁器の比誘電率 ϵ_r あるいはQ値の観点から0.5~3重量部が望ましい。Si含有化合物としては、 SiO_2 、 $MgSiO_3$ 等がある。

また、アルカリ土類金属をアルカリ土類金属酸化物換算で0.1~5重量部含有するものである。これらが0.1重量部未満の場合には誘電体磁器の焼結過程における収縮開始温度が850℃よりも高く、添加効果が得られない。一方、5重量部を越えると誘電体磁器の共振周波数の温度係数 τ_f がプラス側に大きくなりすぎてしまう。とりわけ誘電体磁器の焼結性と共振周波数の温度係数 τ_f の観点からは合計0.5~3.5重量部が好ましい。

【0026】アルカリ土類金属としては、Mg、Ca、Sr、Baがあり、このなかでもBaが望ましい。アルカリ土類金属含有化合物としては、上記アルカリ土類金属の炭酸塩、酸化物等を例示することができる。

【0027】さらに、Alを Al_2O_3 換算で0.01~2重量部含有するものである。これは、Alを Al_2O_3 換算で0.01重量部未満の場合には、誘電体磁器の耐湿性に関して、蒸気加圧試験(PCT)前後の焼結助剤の重量減少率が高くなり、添加効果が得られないからである。一方、2重量部を越えると誘電体磁器のQ値

が低下するからである。誘電体磁器のQ値の観点からは、Alを Al_2O_3 換算で0.5~1.5重量部が望ましい。

【0028】さらに、本発明の誘電体磁器では、焼結性を改善する点から、主成分100重量部に対して、さらにMnを MnO_2 換算で0.1~3重量部含有することが望ましい。Mnを MnO_2 換算で0.1~3重量部含有せしめたのは、0.1重量部よりも少ない場合にはその添加効果が小さく、さらに3重量部よりも多い場合には誘電特性が悪化するからである。Mnは MnO_2 換算で1.2~1.8重量部含有することが望ましい。

【0029】本発明の誘電体磁器は、原料粉末として、例えば、 $MgTiO_3$ 粉末、 $CaTiO_3$ 粉末と、 B_2O_3 粉末、 Li_2CO_3 粉末、 SiO_2 粉末、アルカリ土類金属酸化物粉末(MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO)、 Al_2O_3 粉末、 MnO_2 粉末を準備し、これらを上記した組成比となるように秤量し、 ZrO_2 ボールにより粉砕混合し、この混合粉末を650~850℃で仮焼した後、再度 ZrO_2 ボールにより粉砕粒径が2.5 μm 以下になるまで粉砕混合し、この仮焼粉末をプレス成形やドクターブレード法等の公知の方法により所定形状に成形し、大気中または酸素雰囲気中または窒素雰囲気等の非酸化性雰囲気において950℃以下で0.5~2時間焼成することにより得られる。

【0030】原料粉末は、焼成により酸化物を生成する水酸化物、炭酸塩、硝酸塩等の金属塩を用いても良い。

【0031】アルカリ土類金属は、ガラスフリットとして添加することが焼結性向上の点から望ましい。例えば、 B_2O_3 粉末、 Li_2CO_3 粉末、 SiO_2 粉末、アルカリ土類金属酸化物粉末を用いてガラスフリットを作製して添加する。この際、 B_2O_3 粉末、 Li_2CO_3 粉末、 SiO_2 粉末として添加される量は、上記ガラスフリットで用いられた量を差し引いた量であることは言うまでもない。

【0032】本発明の誘電体磁器では、原料の混合粉砕工程等の製造過程でZr等が混入したり、原料の不可避不純物としてFe、Hf、Sn等が含まれることもある。

【0033】本発明の誘電体磁器では、 $MgTiO_3$ を主結晶粒子とし、これに $CaTiO_3$ が析出する場合もある。また、 $(Mg, Ti)_2(BO_3)O$ が析出することもある。

【0034】尚、アルカリ土類金属は、 $MgTiO_3$ と $CaTiO_3$ のAサイトに固溶したり、あるいはガラスとなって、焼結性を向上させることになる。また、Si、Alはガラスとして存在する。アルカリ金属は、主結晶相中に固溶したり、粒界にガラスとして存在する。B、アルカリ金属、Al、Siおよびアルカリ土類金属は殆どがガラスとして存在する。本発明の誘電体磁器では平均結晶粒径が1~5 μm のものである。

【0035】

【実施例】原料として純度99%以上の、 $MgTiO_3$ 粉末、 $CaTiO_3$ 粉末、 B_2O_3 粉末、アルカリ金属 (Li 、 Na 、 K) 粉末、 SiO_2 粉末、アルカリ土類金属 (MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO) 粉末、 Al_2O_3 粉末、 MnO_2 粉末を、表1に示す割合となるように秤量し、純水を媒体とし、 ZrO_2 ボールを用いたボールミルにて20時間湿式混合した。

【0036】次にこの混合物を乾燥(脱水)し、800℃で1時間仮焼した。この仮焼物を、粉砕粒径が1.4 μm 以下になるように粉砕し、評価用の試料として直径10mm高さ8mmの円柱状に1ton/cm²の圧力でプレス成形し、これを表2に示す温度で2時間焼成し、直径8mm、高さ6mmの円柱状の試料を得た。この際、熱収縮の測定により収縮開始温度を測定した。

【0037】誘電特性の評価は、前記試料を用いて誘電体円柱共振器法にて周波数8GHzにおける比誘電率とQ値を測定した。Q値と測定周波数fとの積で表される値を表2に記載した。さらに、-40~+85℃の温度

範囲における共振周波数の温度係数 τf [ppm/℃]を測定した。

【0038】また耐湿性の評価として、各試料の主成分を除いた焼結助剤成分、即ち B_2O_3 粉末、アルカリ金属 (Li 、 Na 、 K) 粉末、 SiO_2 粉末、アルカリ土類金属 (MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO) 粉末、 Al_2O_3 粉末の混合粉末を、大気中650℃で10分焼成したものについて、蒸気加圧試験(PCT)を121℃の温度で、2気圧、不飽和の条件で24時間行った時、蒸気加圧試験前と試験後の重量減少率を測定し、表2に示した。重量減少率が0.4重量%以下を本発明品とした。

【0039】尚、本発明者等は、X線回折測定およびX線マイクロアナライザー(EPMA)により、本発明の試料では主結晶粒子が $MgTiO_3$ であり、粒界に、元素として、B、アルカリ金属、Al、Siおよびアルカリ土類金属が存在することを確認した。

【0040】

【表1】

試料 No.	x	B ₂ O ₃ wt部	7族金属 wt部	SiO ₂ wt部	7族土類金属 wt部	Al ₂ O ₃ wt部	MnO ₂ wt部
* 1	0.08	14	Li 6	—	—	—	0.05
2	0.08	14	Li 7	—	—	1.00	1.50
3	0.08	13	Li 6	0.67	BaO-CaO 3.0	0.01	0.10
4	0.08	14	Li 6	0.75	BaO-CaO 2.7	0.20	1.50
5	—	14	Li 7	0.86	BaO-CaO 2.0	0.50	1.00
6	0.05	14	Li 7	0.86	BaO-CaO 2.0	1.00	1.00
7	0.10	14	Li 7	0.96	BaO-CaO 1.6	1.00	1.20
8	0.15	14	Li 7	0.96	BaO-CaO 1.2	1.50	1.20
9	0.20	14	Li 7	0.96	BaO-CaO 0.5	2.00	1.20
*10	0.08	—	—	1.00	BaO-CaO 2.2	1.00	—
11	0.08	3	Li 7	0.86	BaO-CaO 2.0	1.00	0.50
12	0.08	7	Li 7	0.96	BaO-CaO 1.6	1.00	1.50
13	0.08	10	Li 6	2.00	BaO-CaO 4.0	1.00	1.50
14	0.08	13	Li 7	0.81	BaO-CaO 2.0	1.00	1.50
15	0.08	17	Li 6	3.00	BaO-CaO 5.0	1.00	1.50
16	0.08	20	Li 6	4.00	BaO-CaO 5.0	1.00	1.50
17	0.08	14	Li 1	5.00	BaO-CaO 2.0	1.00	1.50
18	0.08	14	Li 3	5.00	BaO-CaO 2.0	1.00	1.50
19	0.08	14	Na 7	0.86	MgO 2.0	1.00	1.50
20	0.08	14	Li 10	5.00	BaO-CaO 2.0	1.00	1.50
21	0.08	14	Li 7	0.01	BaO-CaO 1.6	1.00	1.50
22	0.08	14	K 7	0.18	BaO-CaO 0.4	1.00	1.50
23	0.08	13	Li 6	0.45	SrO 1.6	1.00	1.50
24	0.08	14	Li 7	0.50	BaO-CaO 1.2	1.00	1.80
25	0.08	14	Li 6	0.94	BaO-CaO 2.3	1.00	2.50
26	0.08	14	Li 7	0.96	BaO-CaO 1.6	1.00	3.00
27	0.08	14	Li 8	1.00	BaO-CaO 1.3	1.00	3.00
28	0.08	14	Li 7	1.00	BaO-CaO 0.1	1.00	3.00
29	0.08	14	Li 7	4.28	BaO-CaO 1.0	1.00	3.00

* 印は本発明の範囲外の試料を示す。

No. 26, 27はMg/Ti とCa/Ti 比がそれぞれ1.1, 0.9 を示す。

7族金属の欄は7族金属炭酸塩換算

7族土類金属の欄は7族土類金属酸化物換算

11

12

試料 No.	焼成 温度 ℃	収縮 開始 ℃	比誘 電率 ϵ_r	Qf値	τf ppm/℃	重量 減少率 wt%
* 1	970	880	19.5	35000	+10	3.54
2	1020	890	19.5	27000	+9	≤ 0.40
3	900	830	18.8	21700	+7	1.50
4	900	830	18.9	22500	+15	0.77
5	900	780	19.5	25000	-5	≤ 0.40
6	900	800	19.4	27900	+10	≤ 0.40
7	900	810	19.3	22000	+15	≤ 0.40
8	900	830	19.2	16500	+25	≤ 0.40
9	930	840	19.4	15500	+40	≤ 0.40
*10	1200	1000	20.1	40000	0	≤ 0.40
11	950	840	19.3	16000	+20	≤ 0.40
12	940	820	19.5	17000	+21	≤ 0.40
13	900	810	19.4	15100	+15	≤ 0.40
14	900	810	19.6	21000	+28	≤ 0.40
15	900	810	18.9	17000	+25	≤ 0.40
16	900	820	18.6	15500	+27	≤ 0.40
17	920	830	18.1	16000	+5	≤ 0.40
18	900	830	18.3	17000	0	≤ 0.40
19	900	780	19.5	30000	+25	≤ 0.40
20	900	810	18.2	16000	+5	≤ 0.40
21	920	850	19.5	28000	+15	≤ 0.40
22	940	850	19.4	29000	+9	≤ 0.40
23	900	830	19.4	25600	+20	≤ 0.40
24	900	830	19.2	22200	+19	≤ 0.40
25	900	850	19.0	24000	+30	≤ 0.40
26	900	810	19.5	17800	+5	≤ 0.40
27	900	810	19.3	18100	+9	≤ 0.40
28	900	810	19.0	16000	+5	≤ 0.40
29	920	820	18.5	23100	+27	≤ 0.40

* 印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0042】これらの表1、表2から、Alを含有する場合には耐湿性に優れており、またB、アルカリ金属を含有する場合には1050℃以下の低温焼成が可能であることが判る。特に、本発明の組成式を満足する場合には、比誘電率が18~20、Qf値が15000〔GHz〕以上、共振周波数の温度係数 τf が ± 40 ppm/℃以内の優れた誘電特性を有するとともに、850℃以下で焼結収縮が開始し、950℃以下で焼成が可能で優れた焼結性を有し、かつ高い耐湿性を備えていることが判る。尚、Siおよびアルカリ土類金属を含有しない試*50

* 料No.2では、焼成温度が1020℃で耐湿性を良好であるが、収縮開始温度が少々高いことが判る。

【0043】一方、Alを含有しない試料No.1では耐湿性が悪く、Alの含有量が増加するにつれて耐湿性が向上し、特にAl₂O₃換算での含有量が0.5重量部以上の時(試料No.5)に最も耐湿性が良好となることが判る。また、B、アルカリ金属を含有しない試料No.10では焼成温度が1200℃と高いことが判る。

【0044】尚、表1のアルカリ土類金属の欄におけるBaO-CaOとは、BaOとCaOの重量比が1:1

の混合物である。

【0045】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明によれば、低温焼成できるとともに、耐湿性に優れた圧電磁器を得ることができる。特に、B、アルカリ金属、Al、Siおよびアルカリ土類金属を含有する場合には、焼成温度を

950℃以下、収縮開始温度を850℃以下とすることができ、AgやCu等の導体金属と同時に焼成でき、その際導体金属の収縮挙動のミスマッチから発生する基板の反りや歪みが抑制されるとともに、高周波領域において高い誘電率とQ値、および良好な耐湿性を有するため、電子部品や基板の小型・高性能化が実現できる。